

ATTORNEY DOCKET NO. 5576-151

PATENT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re: Tsumori

Serial No.: To Be Assigned

Filed: Concurrently Herewith

For: *Substrate for Perpendicular Magnetic Recording Hard Disk Medium and Method for Producing the Same*

Date: August 22, 2003

Mail Stop Patent Application  
Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

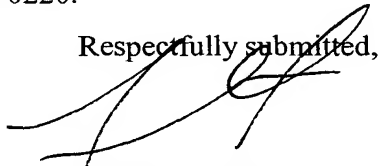
**SUBMITTAL OF PRIORITY DOCUMENT**

Sir:

To complete the requirements of 35 U.S.C. § 119, enclosed is a certified copy of Japanese priority Application No. 2002-244838 filed August 26, 2002.

If any extension of time for the accompanying response or submission is required, Applicant requests that this be considered a petition therefor. No fee is believed due, however, the Commissioner is hereby authorized to charge any deficiency, or credit any refund, to our Deposit Account No. 50-0220.

Respectfully submitted,



F. Michael Sajovec  
Registration No. 31,793

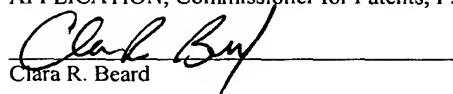
Myers Bigel Sibley & Sajovec, LLP  
USPTO Customer Number: 20792  
Post Office Box 37428  
Raleigh, NC 27627  
Tel (919) 854-1400  
Fax (919) 854-1401

**CERTIFICATE OF EXPRESS MAILING**

Express Mail Label No. EV 353608768 US

Date of Deposit: August 22, 2003

I hereby certify that this correspondence is being deposited with the United States Postal Service "Express Mail Post Office to Addressee" service under 37 CFR § 1.10 on the date indicated above and is addressed to: Mail Stop PATENT APPLICATION, Commissioner for Patents, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450



Clara R. Beard

PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

This is to certify that the annexed is a true copy  
of the following application as filed with this Office.

Date of Application: August 26, 2002

Application Number: Japanese Patent Application  
No. 2002-244838

Applicant(s): SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.

February 21, 2003

Commissioner,  
Patent Office Shinichiro OTA  
(seal)

Certificate No. 2003-3009583

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日  
Date of Application:

2002年 8月26日

出 願 番 号  
Application Number:

特願2002-244838

[ ST.10/C ]:

[ JP2002-244838 ]

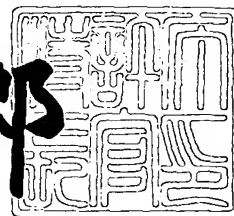
出 願 人  
Applicant(s):

信越化学工業株式会社

2003年 2月21日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3009583

【書類名】 特許願

【整理番号】 P020876

【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎 殿

【国際特許分類】 G11B 5/667

【発明者】

    【住所又は居所】 福井県武生市北府二丁目 1 番 5 号 信越化学工業株式会  
社 磁性材料研究所内

    【氏名】 津森 俊宏

【特許出願人】

    【識別番号】 000002060

    【氏名又は名称】 信越化学工業株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100099623

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 奥山 尚一

【選任した代理人】

    【識別番号】 100096769

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 有原 幸一

【選任した代理人】

    【識別番号】 100107319

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 松島 鉄男

【選任した代理人】

    【識別番号】 100114591

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 河村 英文

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 086473

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0002048

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 誘導異方性垂直磁気記録ハードディスク用基板及びその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 直径 6 5 m m 以下厚さが 1 m m 以下であり、表面平均粗さ（ $R_{ms}$ ）が 1 n m 以上 1 0 0 0 n m 以下の S i 単結晶の基板と、該基板上に設けられ、N i と C u と A g とからなる一群から選ばれる一以上の金属を含み、厚さ 1 n m ～ 3 0 0 n m の下地メッキ層と、該下地メッキ層上に設けられた厚さ 5 0 n m 以上 1 0 0 0 n m 未満で保磁力 2 0 O e 以下かつ飽和磁化 1 T 以上のメッキ軟磁性層とを含み、該メッキ軟磁性層の表面平均粗さ（ $R_{ms}$ ）が 0 . 1 n m 以上 5 n m 以下である、面内に誘導異方性を有する垂直磁気記録ハードディスク用媒体基板。

【請求項 2】 直径 6 5 m m 以下厚さが 1 m m 以下であり、表面平均粗さ（ $R_{ms}$ ）が 1 n m 以上 1 0 0 0 n m 以下の S i 単結晶基板上に、N i と C u と A g とからなる一群から選ばれる一以上の金属を含む下地メッキを施す工程と、磁場強度 1 0 G 以上 1 0 0 0 G 以下の磁場中で該下地メッキ層上に保磁力 2 0 O e 以下かつ飽和磁化 1 T 以上のメッキ軟磁性層を設ける工程と、該メッキ軟磁性層の表面平均粗さ（ $R_{ms}$ ）を 0 . 1 n m 以上 5 n m 以下に研磨する工程とを含む、面内に誘導異方性を有する垂直磁気記録ハードディスク用媒体基板の製造方法。

【請求項 3】 上記下地メッキを施す前の上記 S i 単結晶基板が、S i 単結晶の鏡面研磨工程と、アンモニアと過酸化水素の混合水溶液を用いるメッキ前処理工程によって得られる請求項 2 に記載の垂直磁気記録ハードディスク用媒体基板の製造方法。

【請求項 4】 上記メッキ軟磁性層を設ける工程が、無電解メッキ法を用いる請求項 2 又は請求項 3 に記載の垂直磁気記録用ハードディスク用媒体基板の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、垂直磁気記録用基板ハードディスクに供される基板材料及びその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

磁気記録の分野において、ハードディスク装置による情報記録はパーソナルコンピュータを初めとするコンピュータの一次外部記録装置として必須である。ハードディスク装置における磁気記録密度の向上は近年目覚しく、年率100%以上の比率で向上している。その記録密度は研究レベルで60 Gbit/inch<sup>2</sup>に近く、製品レベルでも30 Gbit/inch<sup>2</sup>に達している。

【0003】

このような高記録密度は、ハードディスク装置を構成する電子部品・ソフトなどの各機械要素の目覚しい性能向上により達成されている。特に、記録情報の読み出し・書き込みを行う磁気ヘッド（薄膜ヘッド、MRヘッド、GMRヘッドなど）や読み取った信号の信頼性を向上させるあまり訂正方法（ソフト）の進展によるところが大きい。ただ、基本的な記録方式や装置構成は特に変化がなく、水平磁気記録方式を基本とした装置構成となっている。

【0004】

ところが磁気記録密度の向上により、磁気記録を行う1ビット当たりの記録層の体積が急激に減少している。記録密度の向上には、周方向の線記録密度と径方向のトラック密度の両方の向上が必要であるが、磁気記録の原理上特に線記録密度の向上に問題が生じている。この点について、以下に詳述する。

【0005】

磁気記録方式は、記録媒体上の情報保持を保持する磁気単位配列（ビット）の配列方法により、図2と図3に模式的に示すような水平磁気記録と垂直磁気記録に大別される。

水平磁気記録は、S-Nの磁気極で構成される磁気情報単位が記録媒体平面に平行となるよう記録を行う方式であり、従来のハードディスク媒体に用いられている。一方、垂直磁気記録は、同磁気情報単位が記録媒体平面に垂直となるよう

記録を行う方式であり、高密度記録が要求されるビデオテープ等に広く使用されている。

【0006】

さて、磁気記録においては、単位面積当たりの記録密度を向上させた場合、当然のことながら磁気記録単位（ビット）の体積を縮小して行く必要がある。

しかしながら、磁性理論の原理的問題から、記録を担う強磁性材料はそれを発現している磁性体の体積を減少させていった時、どこまでも安定に保たれている訳ではない事が分かっている。室温での熱エネルギー  $kT$ （ $k$ ：ボルツマン定数、 $T$ ：絶対温度）と強磁性体を一方向に保持している異方性エネルギー  $K_u V$ （ $K_u$ ：異方性エネルギー、特に磁気記録の場合は結晶磁気異方性エネルギー、 $V$ ：単位記録ビット体積）の競合により、磁気記録単位の体積が極端に小さく、 $kT \sim K_u V$ に近くなると、強磁性体の磁化状態が室温でも不安定となることが知られている。このようにビット当たりの磁化体積が極端に小さい場合、強磁性体が常磁性体のような状態を超常磁性と呼ぶ。磁気記録材料により異なるが、超常磁性になる限界寸法（臨界体積）があることが知られている。

【0007】

実際の磁気記録においては、記録密度を上げることで記録単位体積が臨界寸法近くまで縮小すると、超常磁性に至る以前に問題が顕在化する。磁気記録を行った強磁性状態の磁化状態が時間とともに比較的短時間で減衰し、磁化方位がランダムな方向に向くことで磁気記録情報が変質する（磁気ヘッドから読み取る信号の  $S/N$  比が低下する）という問題が生ずる。磁気記録においてこのような現象が起きると、折角書き込んだ記録情報がある時間経過すると読み出せなくなったり、書き込み自体ができなくなったりする。このような超常磁性に伴う記録ビットの減衰は近年「熱揺らぎ」問題として、磁気記録限界を決めてしまう極めて深刻な問題となっている。

従来用いられている水平磁気記録において、熱揺らぎが原因となる記録限界がどのあたりにあるかはっきりした数値は分かっていないが、ハードディスク媒体では記録密度に換算し、概ね  $100 \text{ Gbit/inch}^2$  前後ではないかと考えられている。



## 【 0 0 0 8 】

このような従来の水平磁気記録ハードディスク媒体の熱揺らぎによる記録限界を克服する方法としては、種々の新規記録方式の提案がなされている。一番有力だと考えられ検討されているのは、垂直磁気記録方式である。垂直磁気記録では隣接ビットからの磁場が磁化方向と同じ方向となり、記録磁化ビットの安定性を助ける方向となる。別な言葉で言うと、隣接ビットの間に閉磁路を形成し、水平磁気記録に比較して自分自身の磁化による自己減磁場（以下、反磁場と呼ぶ）が少なく、磁化状態が安定する。一方、水平磁気記録では線記録密度を上げる程、隣接記録ビットが近接し、反磁場が大きくなる。更に線記録密度を上げるには、磁気記録層の内部で磁化回転モードが起きないように、記録層の厚みを極めて薄く取る必要があった。水平磁気記録では、記録密度向上に伴い記録ビット体積が三次元的に減少する。磁性膜厚の点においても、垂直磁気記録においては記録密度向上に伴って特に薄くする必要が無い。これらの点から、垂直磁気記録は反磁場軽減と  $K_u V$  の値を確保できるため、熱揺らぎによる磁化に対する安定性が大きく、記録限界を大きく先に拡大する事が可能となる記録方式と言える。記録媒体としては、水平記録媒体との親和性も高く、磁気記録の書き込みや読み出しも基本的には従来使われていたものと同じような技術が使用できる。

## 【 0 0 0 9 】

しかし、細部においては、垂直磁気記録の実用化の障害となる項目が幾つか存在する。その1つが磁気媒体の構成である。図2に水平磁気記録媒体、図3に垂直磁気記録媒体の模式的な膜構成の断面図を示す。図2の水平磁気記録媒体では、基板101上に、厚さ20～30nmの非磁性下地層103と、厚さ20～30nmの記録層104とが形成されている。図3の垂直磁気記録媒体では、基板101上に、厚さ100～500nmの軟磁性層105と、厚さ20～30nmの記録層104とが形成されている。

水平磁気記録の基板として、主に3.5インチ用は主にAl-Mg合金基板にNiPメッキを施したものが用いられており、2.5インチ用は主にガラス基板が用いられている。各基板上に非磁性下地膜（主にCrまたはCr合金）、記録膜（主にCo-Cr系合金）、保護膜（主にDLC：ダイヤモンドライクカーボ

ン)、潤滑膜等が成膜されてなる。

#### 【0010】

実際は、基板／下地膜間や下地膜／記録膜間に1層又はそれ以上のバッファ層を設ける事もよく行われる。典型的な膜厚構成として、概ね20 Gbit/inch<sup>2</sup>において下地膜～30 nm、記録膜～20 nm程度である。

#### 【0011】

一方、垂直磁気記録媒体では、基板上に軟磁性裏打ち層（典型的にはパーマロイ等）、記録膜（CoCr系合金、PtCo層とPdとCoの超薄膜を交互に積層させた多層膜、SmCoアモルファス膜などが候補材料等）、保護膜、潤滑膜等よりなる。水平磁気記録媒体と垂直磁気記録媒体で一番大きく異なるのは、前者のCr系非磁性下地層と後者の軟磁性裏打ち層、記録層の組成の2つであろう。特に垂直記録媒体における裏打ち層は、軟磁性でかつ膜厚も概ね100 nm以上500 nm程度の厚膜が必要とされる。軟磁性裏打ち膜は、上部記録膜からの磁束の通り道であるとともに、記録ヘッドからの書き込み用磁束の通り道ともなる。そのため、永久磁石磁気回路における鉄ヨークと同じ役割を果たしており、上記のように水平記録媒体における膜と比較すると、相対的に大変厚膜にする必要がある。

#### 【0012】

水平記録媒体において非磁性Cr系下地膜を成膜するのに比較し、垂直記録媒体において軟磁性裏打ち膜を成膜することは簡単ではない。

通常、水平記録媒体の各構成膜はドライプロセス（主にマグネトロンスパッタ）で、全て成膜されている。垂直記録媒体においてもドライプロセスによる成膜が、自然な流れである。

しかし、垂直記録媒体における軟磁性裏打ち層のスパッタ成膜には問題がある。マグネトロンスパッタは、磁気記録媒体のみならず金属薄膜の成膜に広く用いられる物理蒸着プロセスである。これは、薄い不活性ガス雰囲気中にターゲットを設置し、該近傍に設置した電極もしくはターゲット自身を電極の1つとして、電極間に高周波を印加してプラズマ化されたガスにより、ターゲット原子を物理的に飛ばして成膜するものである。成膜速度を増加させるため、ターゲット材裏

面に永久磁石磁気回路を配し、表面に漏れ出てくる磁力によりプラズマ密度を上昇させることも一般的に行われている。しかしながら、このマグネトロンスパッタ方式により垂直磁気記録用の軟磁性層を形成しようとした場合、多くの問題が生じる。ターゲットが軟磁性であるため、磁気回路から発生する磁束の多くの部分がターゲット内部を通り、ターゲット面外部上に漏洩しにくい。磁束漏洩が少なければ、発生するプラズマが微弱かつ不安定となり、スパッタの成膜速度が十分に確保できなくなる。また、ターゲットの磁束漏洩部から優先的にスパッタされて行くが、スパッタされた箇所は本来ターゲット内を通っていた磁束があるため周縁部より磁束漏洩が増加し、該漏洩箇所は益々スパッタされて掘れていくターゲットの偏磨耗を生ずる。即ち、軟磁性ターゲットのマグネトロンスパッタでは、スパッタ箇所がV溝状に磨耗し、相対的に短時間でバックングプレートが露出してしまうため、ターゲット寿命が短くなる。一方、ターゲット上での磁束漏洩を多くするため薄いターゲットを用いると、ターゲットは短寿命となり、交換を頻繁にする必要が生じる。ターゲット寿命を長くするため、ターゲット厚みを厚くしようとする、底部磁気回路からの磁束の大半がターゲット内を通過、磁束の外部漏洩が殆どなくなってしまうため、あまり厚くできない。漏洩磁場が大きくできない事と局所的にスパッタされやすいため、装置面ではスパッタ真空槽を増やさなければ厚い膜の成膜はできない。更にターゲットの偏磨耗は、成膜した膜の厚み均一性や合金組成の均一性にも影響する。一方、軟磁性裏打ち膜の上に成膜される記録層は相対的に薄いため、乾式プロセスでもどのようなプロセスでも特に問題なく成膜可能である。このように、垂直記録媒体における軟磁性裏打ち膜の成膜は、従来のスパッタ方法で原理的にはできるにしても、量産性や生産性の上で大きな問題を抱えている。

### 【 0 0 1 3 】

また、垂直磁気記録媒体に特有の問題として、垂直記録媒体において磁性膜から生じるノイズがある。記録磁性膜由来の媒体ノイズと軟磁性裏打ち膜由来のスパイクノイズに大別される。前者は、水平記録においても生じるものである。しかし、後者の軟磁性裏打ち膜由来のスパイクノイズは、垂直記録膜に特有な問題で、軟磁性裏打ち層に存在する磁壁からの洩れ磁場を磁気ヘッドが拾うために生

じると最近では考えられている。軟磁性裏打ち膜由来のスパイクノイズを低減することは、垂直記録膜の実用化の上で重要な項目の1つである。

【0014】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、このような従来からの成膜方法と基板構成に鑑みて、容易に作製できる軟磁性裏打ち膜を有し、軟磁性裏打ち膜由来のスパイクノイズを低減できる基板とその製造方法を提案するものである。

【0015】

【課題を解決するための手段】

本発明は、単結晶Si基板の上に良好な密着性と面内誘導異方性の磁気特性を有する軟磁性金属下地層を直接形成し、さらに表面を研磨により平滑化して良好な金属表面を得て、磁気特性と生産性に優れた垂直磁気記録用ハードディスク基板を得んとするものである。即ち、Si単結晶を用いた基板上に湿式プロセスにより面内に誘導異方性を要する軟磁性磁性膜が成膜されてなることを特徴とするハードディスク用基板を提供する。

【0016】

本発明の垂直磁気記録媒体の模式的な膜構成の断面図を図1に示す。

本発明は、直径65mm以下厚みが1mm以下であり、表面平均粗さ(Rms)が1nm以上1000nm以下のSi単結晶の基板1と、該基板上に設けられた厚さ1nm~300nmの下地メッキ層2と、該下地メッキ層に設けられた厚さ50nm以上1000nm未満で保磁力20 Oe (=20エルステッド)以下かつ飽和磁化1T以上のメッキ軟磁性層3とを含み、該メッキ軟磁性層の表面平均粗さ(Rms)が0.1nm以上5nm以下である、面内に誘導異方性を有する垂直磁気記録ハードディスク用媒体基板を提供する。また、本発明は、直径65mm以下厚みが1mm以下であり、表面平均粗さ(Rms)が1nm以上1000nm以下のSi単結晶基板上に下地メッキを施す工程と、磁場強度10G以上1000G以下の磁場中で該下地メッキ層上に保磁力20 Oe以下かつ飽和磁化1T以上のメッキ軟磁性層を設ける工程と、該メッキ軟磁性層の表面平均粗さ(Rms)を0.1nm以上5nm以下に研磨する工程とを含む、面内に誘

導異方性を有する垂直磁気記録ハードディスク用媒体基板の製造方法を提供する。

【 0 0 1 7 】

【発明の実施の形態】

以下で本発明について詳細に述べる。

本発明では、基板として S i 単結晶基板を選択する。S i 単結晶基板は、剛性に優れ、表面の平滑性も良好で、表面状態も大変安定であり高記録密度の磁気記録用基板として優れている。磁気記録用基板として S i 基板を用いることは既に公知であり、種々提案されている。例えば、特公平 1 - 4 2 0 4 8 号公報、特公平 2 - 4 1 0 8 9 号公報、特公平 2 - 5 9 5 2 3 号公報、特公平 1 - 4 5 1 4 0 号公報、特開昭 5 7 - 1 0 5 8 2 6 号公報、特開平 6 - 6 8 4 6 3 号公報、特開平 6 - 2 8 6 5 5 号公報、特開平 4 - 2 5 9 9 0 8 号公報などがある。また、これらの中で、S i 単結晶基板上に下地層を形成してから、記録層を成膜した記録媒体も開示されている（特公平 2 - 4 1 0 8 9 号公報）。このように水平磁気記録媒体基板として S i 単結晶を用いる事は公知であるが、本発明は特に垂直磁気記録に関する基板についてのものである。

【 0 0 1 8 】

本発明に用いる S i 単結晶基板は、直径 6 5 m m 以下で厚み 1 m m 以下の基板を対象とし、小口径 HDD 用途を対象としている。直径 6 5 m m を超えると、S i 単結晶の材料コスト比率が高くなり過ぎる場合があり、記録媒体基板として好ましくない。6 5 m m 以下の基板に使用した場合、S i 基板は高剛性であることから薄くしても振動が小さく、モバイル用途に適している。また、その厚みが 1 m m を超えると研磨による基板各部の厚みばらつきを一定とすることが技術的に困難となるため好ましくない。最小の寸法についてはハードディスクドライブを構成するその他部品との関係で、部品製造に係る難易度及びコストの観点より直径 2 0 m m 以上が望ましい。厚さの下限は 0 . 1 m m が好ましい。厚さは、より好ましくは 0 . 3 ~ 0 . 7 m m である。

【 0 0 1 9 】

本発明に用いる S i 単結晶基板は、表面の平方平均粗さ（R m s）としては、

1 n m 以上 1 0 0 0 n m 以下が好ましい。1 n m 未満では、基板上に設けられた下地メッキ層の密着性が不十分となる場合があり、1 0 0 0 n m を超えるとハードディスクに必要な表面平滑性が得られない場合がある。表面の平方平均粗さ（R m s）は、測定平均線から測定線までの偏差の二乗を平均した値の平方根であり、A F M（アトミック・フォース・マイクロスコピー：原子間力顕微鏡）で測定できる。

#### 【 0 0 2 0 】

従来技術の節で述べたように、垂直記録用の成膜を全てドライプロセスで行おうとする点に問題があると、本発明者らは考えた。一般的にハードディスク基板材料の成形、表面加工は研磨、即ち湿式プロセスである。そこで、軟磁性裏打ち膜までを基板の一部と考え、湿式プロセス（電気メッキ、無電解メッキなど）で軟磁性裏打ち膜を形成し、平滑性はメカノ・ケミカル研磨（CMP）で保障するプロセスについて鋭意検討を行った。

下地層形成、軟磁性層の湿式成膜やその後の平滑化加工工程を、基板加工の一部として捉えたと、本発明は従来の基板製造プロセスとの相性が非常に良好である。

#### 【 0 0 2 1 】

基板として S i 単結晶基板を選択するもう 1 つの理由は、湿式成膜（メッキ成膜）において、浴の p H 値が酸性、アルカリ性のどちらであっても安定して成膜でき、さらに単一材料から構成されているため、基板界面との相互作用が問題となるメッキ製膜では極めて優れた付きまわりの均一性が得られるためである。また、S i 単結晶基板を用いる事により、該表面に成膜された各層の結晶性や組織の微細化も良好で、良質の軟磁性裏打ち層が形成できる。

#### 【 0 0 2 2 】

ハードディスク媒体表面は、その使用時にヘッドスラップと呼ばれるヘッドの腹打ちによる衝撃が度々加わる為、単に軟磁性裏打ち層を湿式法で形成したのみでは密着性に乏しく、使用時に安易に剥離してしまう。S i 基板と軟磁性膜間の密着性を向上させるべく検討を行い、適切なメッキ前処理を行えば良好な密着力が得られる事を見出した。

## ・【0023】

S i 基板上良好なメッキ成膜を行うためには、従来のメッキと同様な脱脂及び自然酸化膜除去が必要である。

また、自然酸化膜除去工程は、本発明を実施する上で必須なプロセスである。

従来より S i 単結晶ウエーハ自然酸化膜除去方法としては H F 水溶液中でのエッチングが広く行われている。しかしながら、本発明を実施する上で、同様の方法で酸化膜の除去、並びにメッキ処理を行なうことは好ましくない。

H F 水溶液中で S i 基板のエッチングを行った場合、表面の S i 原子は液中の H イオンと選択的に結合し、その表面は H 原子に被覆されることで数時間にわたり疎水性及び再酸化防止作用が発現することが知られている。しかしながら、このような基板上にメッキ成膜された金属膜は素地との密着力が極めて乏しく、膜の洗浄程度のストレスでも容易に剥離してしまう。

基板表面を荒らすことで機械的なアンカー効果により金属膜の密着性を確保する事も可能では有るが、HDD用基板としての利用を考えると表面をミクロン単位の粗さで過度に粗すことは薄い磁気記録膜を上成膜するのに適さない。

## 【0024】

本発明者らは、密着性を向上させる S i 単結晶ウエーハ自然酸化膜除去方法を検討するうち、僅かに表面粗さの大きい基板の表面をアルカリ、特に 0.3～1.0 重量%のアンモニアと、0.5～2.5 重量%の過酸化水素を、好ましくは純物質の重量比で 2 : 1 から 1 : 2 で混溶させた水溶液、又は 2～50 重量%の水酸化ナトリウム水溶液等を用いてアルカリ系水溶液によるエッチングを施すと極めて良好なメッキ膜の密着が具現できることを見出し本発明を完成するに至った。

## 【0025】

特にアンモニアと過酸化水素を混溶させた水溶液は、H F 水溶液に比して表面酸化膜除去効果としては微弱であり、一般にはレイセオンプロセスと呼ばれる半導体ウエーハ及び電子工業ガラス等で利用されている化学洗浄工程の洗浄液として用いられている。

検討の結果、この混合エッチング液を用いて S i 単結晶基板に所定の微小粗さを残し研磨加工したものを処理すると、その基板表面を劣化させず適度に酸化膜

をエッチングすることが可能であり、メッキ用前処理として極めて好ましい性質を有することが判明した。

#### 【 0 0 2 6 】

この混合エッチング液を用いるメッキ前処理に先立って、S i 単結晶基板は、鏡面研磨する。鏡面研磨とは、例えば平均粒径 1 0 ~ 2 0 0 n m のコロイダルシリカを用いて、表面粗さ (R m s) 1 ~ 1 0 0 0 n m に平滑にすることである。

#### 【 0 0 2 7 】

エッチングをメッキ前処理として施した後にメッキを行うことで S i 基板と磁性メッキ膜の間に良好な密着性を持った膜が成膜できる。メッキ膜と該 S i 基板の密着力の原因は幾分物理的な初期の研磨による表面粗さ、即ちアンカー効果も寄与しているとは言えるものの、同様な粗さを有する基板を未処理状態でメッキに供しても十分な密着性が得られないことから類推し、多分に化学的なミクロなメカニズムに因っていることが考えられる。所定の前処理が施されている基板で有れば、後段の下地メッキ成膜は電解メッキでも無電解メッキでも構わない。しいて言えば、無電解メッキの方が S i 基板の電気的特性にメッキ条件が左右されにくいので望ましい。

#### 【 0 0 2 8 】

下地メッキ層は、例えば、0. 0 1 ~ 0. 5 N の硫酸ニッケルに 0. 0 2 ~ 1 N の塩化アンモニウムを加えて行うことができ、その際に p H を 8 ~ 1 0 に調整し、温度 7 5 ~ 9 5 ℃ でメッキを行うことができるが、その他の方法でも、N i と C u と A g とからなる一群から選ばれる一以上の金属（この場合、合金を含む）のメッキをすることが好ましく、更には N i 又は C u を選択することがよい。

下地メッキ層の厚さは、1 n m 以上 3 0 0 n m 以下が好ましい。1 m m 未満だと基板表面が均一に被覆できない場合があり、3 0 0 n m を超えると下地膜の結晶が肥大化してしまう場合があるからである。

#### 【 0 0 2 9 】

S i 単結晶基板上に成膜された軟磁性裏打ち層には、種々の合金組成があり得る。良好な軟磁気特性（低保磁力  $H_c$  値）を有するには、結晶磁気異方性  $K_u$  と磁歪  $\lambda_u$  の値が同時に零を満足するような合金が望ましい。また、その飽和磁化



( $B_s$ ) に関しては 1 T 以上、特に好ましくは 45 モル% Ni と 55 モル% Fe のパーマロイの如く  $B_s$  が 1.5 T 前後有るような高透磁率材料が適する。その他本発明に用いられることが出来る軟磁性層材料としては、湿式プロセスで成膜可能で、軟磁性を有するパーマロイ (Ni Fe 系合金) や Co Ni 系合金、Co Fe 系合金、Co Fe Ni 系合金などがあげられる。さらに、磁力の観点からは、このような高飽和磁化と低保磁力特性を両立できる合金組成が望ましい。Co Fe Ni 系合金は比較的高磁化  $B_s$  を示すが、同時に  $K_u$  と  $\lambda_s$  が両方とも「0」もしくはそれに近い値を取る条件が存在すれば、低い  $H_c$  を実現できる。特に逢坂らにより報告された電解メッキ成膜された Co Fe Ni 系合金薄膜は、微細な構造を持ち 2 T 前後の飽和磁化と  $H_c < 20$  e 以下の軟磁気特性を両立させる事が可能なため、本発明では大変好ましい材料と考えられる。例えば、T. O s a k a ら, Nature 387, (1998), 796; K. O h a s h i ら, I E E Trans. Mag. 35, (1999), 2538; K. O h a s h i ら, I E E E Trans. Mag. 34, (1998), 1462 などで報告されている。

#### 【0030】

また、Fe Ta C 膜や Co 系アモルファス膜も裏打ち膜の候補材料であるが、これらの膜はスパッタなどのドライプロセスにより成膜されるものであるので、本発明の範囲に属さない場合がある。本発明に適合するのは、あくまで湿式プロセス成膜可能な合金である。

#### 【0031】

軟磁性層の透磁率を 1 T 以上としたのは上記理由による膜厚の制限に対しての見合いによるものである。 $B_s$  が 1 T 未満の材料を使用した場合、軟磁性裏打ち層として必要な性能を得るためには膜厚を厚くする必要がある。一般に湿式、乾式を問わず肉厚の金属層を形成しようとする場合、膜厚の増大と共に金属層組織内の粒が成長する。磁気記録においては  $S/N$  を向上させるために、記録層及び記録再生時に磁路となる軟磁性下地層の結晶粒界の肥大を抑制することは極めて重要で有る。本発明の湿式プロセスにおいては、軟磁性下地層の膜厚みが 1000 nm を超えると粒成長が顕著に進行する。また、軟磁性膜中の微細組織の粒径

分布も広がって、粒サイズの不均一が大きくなるためその膜厚みについては50～1000nmとした。

#### 【0032】

保磁力（ $iH_c$ ）については、その値が20 Oeを超えると書き込み時にヘッドより発生する磁束が該軟磁性層を透過する際に大きな妨げとなり、結果的に媒体とした場合のS/N比が大きく低下することが知られている。本発明においてはこのような知見を踏まえ軟磁性下地層を規定する要件として保磁力の下限を20 Oe以下と規定した。

#### 【0033】

Si単結晶基板上に電気メッキにて軟磁性膜を成膜するにおいて、強固な化学結合形成のためには、金属下地膜を形成する際にメッキ液中の金属イオンが単結晶Si基板表面より直接電子を授受する必要が有る。電気メッキ成膜を行う場合は、真性半導体Si単結晶よりは、不純物をドーピングし内部に過電子対を内包するN極性を有する材料を用いる方が望ましい。無電解メッキにて軟磁性膜を成膜する場合は、Si基板はN型でも、P型でも、またノンドープの真性単結晶でも構わない。

#### 【0034】

垂直記録媒体において磁性膜から生じるノイズは、記録磁性膜由来の媒体ノイズと軟磁性裏打ち膜由来のスパイクノイズに大別され、後者の軟磁性裏打ち膜由来のスパイクノイズは、軟磁性裏打ち層に存在する磁壁からの洩れ磁場を磁気ヘッドが拾うために生じると最近では考えられることは既に述べた通りである。

#### 【0035】

該スパイクノイズを低減するには、軟磁性裏打ち膜内の磁壁をなくすことが有効である。これを実現するために幾つかの提案がなされている。例えば、ドライプロセスによる裏打ち膜下部に該膜の磁気モーメントを交換結合でピン止めすることが提案されている。該ピン止め層として強磁性ハード膜か反強磁性膜を入れると、下部膜からの交換磁場により軟磁性裏打ち膜が実効的に緩くピン止めされ、磁壁が著しく減少し有効であると言われている。ただ、ピン止め層として強磁性ハード膜は、軟磁性裏打ち膜に磁束を供給する元となり、透磁率を低下させる

ので、反強磁性膜の方が望ましい。また、軟磁性裏打ち膜を軟磁性層と非磁性層の層状構造にすることも、磁壁抑制に有効であると言われている。

## 【 0 0 3 6 】

これらの手法は有効であることが確かめられているが、軟磁性裏打ち膜自身で磁壁抑制を図ることが難しいため考えられたものである。難点は、膜構成が複雑になり、量産性を考慮した場合に、作製が必ずしも容易でないことである。

## 【 0 0 3 7 】

そこで、本発明においては、軟磁性裏打ち膜自身で磁壁を減少させる事を考案した。軟磁性裏打ち膜は湿式法（典型的にはメッキ法）により成膜される。一般に、軟磁性材を磁場中で熱処理冷却したりメッキ成膜すると、磁場印加方向に誘導異方性が生じるのは周知の事実である。特に、FeNi合金（パーマロイ）の誘導異方性に対して、Neel・谷口達が与えた説明は方向性規則配列の機構として有名である。そこで、本発明者らは、磁場中で軟磁性裏打ち膜のメッキ成膜を行い、概ね基板の径方向もしくは周方向に磁場が印加されたようにしたところ、磁区構造の生じない（つまり磁壁が存在しない）面内異方性の軟磁性裏打ち膜が成膜できることを見出した。

## 【 0 0 3 8 】

本発明によれば、面内に誘導異方性を有する軟磁性裏打ち膜が単層で得られるため、該裏打ち膜内部の多層構造や該裏打ち膜下部のピン止め層などは用いる必要がない。

## 【 0 0 3 9 】

磁場中メッキに必要な磁場強度は、10G以上1000G以下で、該範囲以下では十分な誘導異方性が得られない。該範囲以上でも良好な誘導異方性は得られるが、磁場印加を行う永久磁石磁気回路や電磁石の設備が大きいかつ高価になり過ぎるため、望ましくない。

## 【 0 0 4 0 】

軟磁性層の形成は、例えば、0.001～0.1NのDMAB（ジメチルアミンボラン）、0.002～0.2Nの硫酸ニッケル、0.002～0.2Nの硫酸鉄、0.01～1Nの硫酸コバルト等を用い、光沢剤としてはサッカリン等、

キレート剤としては、酒石酸、クエン酸、E D T A 等、応力緩和剤としてはメルカポルベンゾジアゾテアゾール等を適宜添加し、p H 6 ~ 1 3 に調整し、温度 5 5 ~ 7 5 ° C で膜を形成することができる。

#### 【 0 0 4 1 】

S i 単結晶基板上に湿式プロセスで成膜された軟磁性膜の表面粗さは、研磨により裏打ち膜表面を研磨加工することにより保障する。研磨は機械研磨でも C M P 研磨でも可能である。C M P は、普通の研磨スラリーのみにより研磨するのと異なり、酸性もしくはアルカリ性研磨液による化学研磨を共存させながら加工する。研磨媒体にはコロイダルアルミナ或いはコロイダルシリカ等が使用される。コロイド系の研磨媒体を用いる C M P 研磨は研磨速度が速く、表面粗さも著しく向上す為、垂直磁気記録媒体の研磨方法として好適である。これは、コロイド研磨媒体の粒径が 1 0 ~ 1 0 0 n m と極めて微小で有ることに加えてその形状が球状に近く優れた平滑性が具現出来る為である。さらに、C M P 研磨では、単純に機械的に表面を削り取っている訳ではなく、化学的に溶かすようなプロセスにより研磨を行っているため、微小な球状研磨媒体を使用しても工業的に十分な研磨速度が確保できる。

#### 【 0 0 4 2 】

研磨スラリーの品種、並びに p H 値は、被研磨材（本発明では軟磁性裏打ち薄膜）の合金組成により異なる。例えば、C o F e N i 膜では研磨スラリーは p H 1 0 以上のアルカリサイドが望ましいが、パーマロイ膜では化学的なエッチング作用の観点から酸性側の p H 値にする方がよい。

研磨条件は、各合金組成膜で良好な表面粗さになるように、最適化される。研磨に影響を与えるパラメータには、機械の種類や大きさ、研磨スラリー（研磨材、p H 値、液温）、バフ、回転速度などが有り、各々との見合いで最適化する必要がある。

#### 【 0 0 4 3 】

本発明は、高密度記録用のハードディスク下地膜に係るものであり、その研磨後の平滑性については、平均表面粗さ R a 或いは平方平均粗さ R m s で 0 . 1 n m 以上 5 n m 以下、特に好ましくは 0 . 1 ~ 0 . 5 n m となるよう研磨する事が

望ましい。0.1 nm以下にしようとすると、多段CMPや条件範囲が極めて厳しくなり過ぎるため、好ましくない。また、5 nm以上では、裏打ち膜の上に載せる記録膜の表面粗さに悪影響を与えるため、これ以下であることが望ましい。平面粗さ(Ra)とは、測定平均線から測定線までの絶対値偏差の平均であり、平方平均粗さ(Rms)は測定平均線から測定線までの偏差の二乗を平均した値の平方根である。これらは、AFMによって測定できる。

## 【0044】

CMP研磨により平滑性が向上した基板は、ブラシ洗浄などの手段により、表面の付着粒子を取り除いて清浄化される。

## 【0045】

ガラス研磨で使用される酸化物スラリーによる通常機械研磨等も使用することは可能であるが、既に述べたような研磨速度が遅いことや良好研磨面を得るのに多段研磨が必要であったりするため、CMPの方がより望ましい。CMPに本発明の裏打ち膜の平滑化まで保障されたSi単結晶基板を使用すれば、該基板上に種々の組成の合金系記録膜や多層膜を成膜して、優れた垂直磁気記録用媒体とすることが可能となる。

## 【0046】

## 【実施例】

## 実施例 1

CZ(チョコラルスキー)法で製作した200 mm Si単結晶基板から、コア抜き・芯取り・ラップを行った、直径65 mmの(100) Si単結晶(PドープのN型基板)を平均粒径95 nmのコロイダルシリカにより両面研磨し、表面平均粗さ(Rms) 5 nm (AFM(原子間力顕微鏡)による測定)まで平滑にした。この基板を80℃、30重量%アンモニア水溶液に飽和過酸化水素水を混合し各々の濃度を2重量%とした水溶液中で浸漬エッチングして、基板表面の薄い表面酸化膜を除去した。この基板を0.1 N硫酸ニッケル水溶液に塩化アンモニウムを適宜添加し、さらにアンモニア水を少量加えpH 8とした80℃のメッキ液中で無電解メッキを施し、表面にNiメッキ膜を50 nm被覆した。その後、軟磁性層としてCoNiFe軟磁性膜を概ね1000 nm成膜した。メッキは

、80℃、pH9のCo、Ni、Feを主含有する塩化アンモニウム浴でキレート剤にはジメチルアミンボランを使用し光沢材、応力緩和剤としてサッカリン等を適宜加えたものにより製膜を行った。Niメッキ膜と軟磁性 $\text{Co}_2\text{Ni}_{14}\text{Fe}$ メッキ膜成膜時に、磁場強度200Gの磁場中で成膜を行った。該磁場はNdFeB希土類永久磁石を対向させた磁気回路でメッキ槽を挟む形にして、発生させた。

成膜後、EPMAの波長分散法で構成元素の分析を行ったところ、概ね60モル%Coと10モル%Niと30モル%Feの組成であった。VSM（試料振動型磁力計：バイブレイティング・サンプル・マグネトメータ）で磁気特性を測定したところ、 $B_s$ ：1.9T、 $iH_c$ ：20eの低保磁力で軟磁性を示した。

成膜後の軟磁性膜付き基板をpH11、液温30℃の平均粒径80nmコロイダルシリカ含有研磨液により180Gf/cm<sup>2</sup>の圧力を印加しつつ不織布を張った定盤径700mmの両面研磨機により6分間研磨を行い、軟磁性膜を概ね400nm厚とした。研磨後の表面をAFMで測定したところ $R_{ms}$ ：0.6nmであり、基板前面に渡り概ね平坦化されていた。また、MFMにて基板内の異なる20箇所をサンプリングし、磁壁存在の有無をチェックしたが見つからなかった。

メッキ膜の密着性を確認する意味で該基板表面にマグネトロンスパッタにより20nmのダイヤモンドライクカーボン（DLC）保護膜を被覆した後、東芝社2.5インチハードディスクユニットMK-4313MATに組み込み、ヘッドが基板に密着した状態でAVEX社SM-105MPにより750Gの衝撃を印加する耐久試験（ヘッドスラップテスト）を実施した。試験後、基板表面を30倍の光学顕微鏡で観察したところ、衝突痕は確認されたもののメッキ膜の剥離は全く認められなかった。

#### 【0047】

垂直記録媒体基板として、湿式プロセスで良好な軟磁性膜を成膜でき、良好な軟磁気特性と該軟磁性膜の平坦化を実現できた。垂直磁気記録媒体用として好適な基板が提供可能となった。

#### 【0048】

【発明の効果】

本発明により S i 単結晶基板の上に厚膜の軟磁性裏打ち膜を容易に成膜可能となり、かつ表面粗さが保障された良好な垂直磁気記録用 S i 単結晶基板を提供することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の垂直磁気記録媒体の模式的な膜構成の断面図である。

【図 2】

従来の水平磁気記録媒体の模式的な膜構成の断面図である。

【図 3】

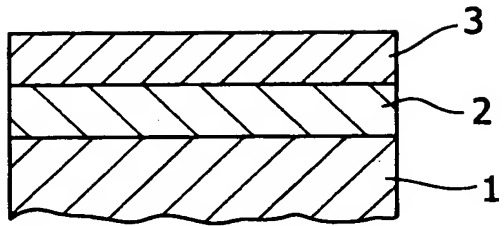
従来の垂直磁気記録媒体の模式的な膜構成の断面図である。

【符号の説明】

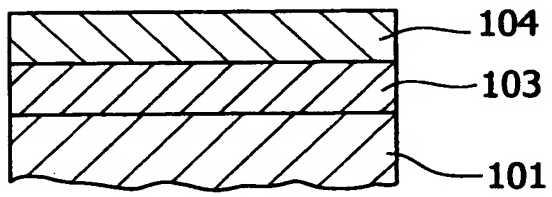
- 1        S i 単結晶基板
- 2        下地メッキ層
- 3        軟磁性層
- 1 0 1   基板
- 1 0 3   下地層
- 1 0 4   記録層
- 1 0 5   軟磁性層

【書類名】 図面

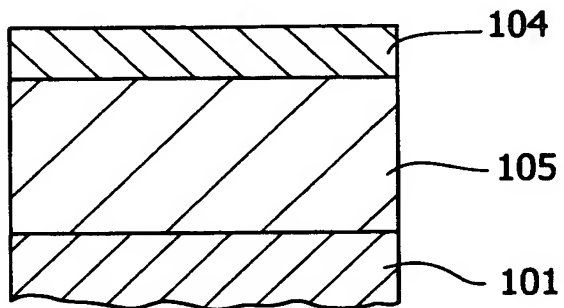
【図 1】



【図 2】



【図 3】





【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 容易に作製できる軟磁性裏打ち膜を有し、軟磁性裏打ち間由来のスパイクノイズを低減できる基板とその製造方法を提案する。

【解決手段】 直径65mm以下厚みが1mm以下であり、表面平均粗さ(Rms)が1nm以上1000nm以下のSi単結晶の基板(1)と、該基板上に設けられた厚さ1nm~300nmの下地メッキ層(2)と、該下地メッキ層に設けられた厚さ50nm以上1000nm未満で保磁力20Oe以下かつ飽和磁化1T以上のメッキ軟磁性層(3)とを含み、該メッキ軟磁性層の表面平均粗さ(Rms)が0.1nm以上5nm以下である、面内に誘導異方性を有する垂直磁気記録ハードディスク用媒体基板を提供する。

【選択図】 図1

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 2 - 2 4 4 8 3 8	
受付番号	5 0 2 0 1 2 5 8 2 3 3	
書類名	特許願	
担当官	第八担当上席	0 0 9 7
作成日	平成 1 4 年	8 月 2 7 日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成14年 8月26日
-------	-------------

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 0 0 0 0 0 2 0 6 0 ]

1. 変更年月日	1 9 9 0 年 8 月 2 2 日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都千代田区大手町二丁目 6 番 1 号
氏 名	信越化学工業株式会社